

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-98004

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月10日

H 01 B 1/12  
C 08 G 18/48  
18/72  
G 02 F 1/15  
H 01 G 9/00  
9/02  
H 01 M 10/40

NDZ  
NFF  
5 0 7  
3 0 1  
3 3 1

Z  
  
  
  
  
A

7364-5G  
7602-4J  
7602-4J  
7428-2H  
7924-5E  
7924-5E  
8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑮ 発明の名称 高分子固体電解質

⑯ 特 願 昭63-250576

⑰ 出 願 昭63(1988)10月4日

⑱ 発 明 者 井 町 宏 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内  
⑱ 発 明 者 井 土 秀 一 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内  
⑱ 発 明 者 野 田 智 彦 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内  
⑲ 出 願 人 湯浅電池株式会社 大阪府高槻市城西町6番6号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高 分 子 固 体 電 解 質

## 2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩を含み、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダムコポリマー構造単位を有する多官能性ポリエーテルが、イソシアネート系の架橋剤により架橋された高分子固体電解質であって、該架橋剤がメチレンジフェニレンジイソシアネートの1種以上の誘導体とメチレンジフェニレンジイソシアネートとの混合物、又はメチレンジフェニレンジイソシアネートの2種以上の誘導体の混合物であることを特徴とする高分子固体電解質。

(2) メチレンジフェニレンジイソシアネートの誘導体が、メチレンジフェニレンジイソシアネートをカルボジイミド結合でつないだ構造を持つ2量体、又はイソシアネート基に対して反応可能な水酸基を少なくとも1つ以上持

つ高級脂肪酸のグリセリンエステルと該2量体との結合体である請求項第1項記載の高分子固体電解質。

(3) 高級脂肪酸のグリセリンエステルが、グリセリルトリリシノレート、グリセリルジリシノレート、グリセリルモノリシノレートあるいはヒマシ油である請求項第2項記載の高分子固体電解質。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、電池、<sup>7D</sup>エレクトロニックディスプレイ及びコンデンサーその他の電気化学的デバイスに用いる高分子固体電解質に関するものである。

## 従来技術とその問題点

従来の高分子固体電解質として、特開昭62-249361号公報に開示されているエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマー構造単位を有する多官能性ポリエーテルをイソシアネート系架橋剤で架橋する。こゝで

イソシアネート系架橋剤として、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いることが提案されている。このヘキサメチレンジイソシアネートで架橋した高分子固体電解質は、高いイオン伝導度を示すが、熱安定性に乏しく、常温においても長時間使用により機械的強度が低下するという問題点がある。

#### 発明の目的

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、室温又は室温より高い温度で熱安定性に優れた、イオン伝導性の高い高分子固体電解質を提供することを目的とするものである。

#### 発明の構成

本発明は上記目的を達成するべく、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩を含み、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダムコポリマー構造単位を有する多官能性ポリエーテルが、イソシアネート系の架橋剤により架橋された高分子固体電解質であって、該架橋剤がメチレンジフェニレンジイソシアネートの1種

シノレート、グリセリルモノリシノレート、又はこれらの混合物であるヒマシ油のことをいう。

該2量体、該2量体と該リシノレイン酸のグリセリンエステルとを結合させたものは、各々単独で使用しても両者を混合して使用してもよい。混合の比率について、特に限定するものではないが、例えば、メチレンジフェニレンジイソシアネート85重量部に対し、カルボジイミド結合を持つメチレンジフェニレンジイソシアネートの該2量体15重量部を混合したもの、あるいは該2量体85重量部に対し、該2量体と該リシノレイン酸のグリセリンエステルとを結合させたもの15重量部を混合したものを用いると、耐熱性に優れた高分子固体電解質を得ることができる。

ポリエーテルに含まれるアルカリ金属塩、又はアルカリ土類金属の塩としては、 $\text{LiOgO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{KpOgO}_2$ 、 $\text{Kp(COgO}_4)_2$ が好ましいが、その他の

以上の誘導体とメチレンジフェニレンジイソシアネートとの混合物、又はメチレンジフェニレンジイソシアネートの2種以上の誘導体の混合物であることを特徴とする高分子固体電解質である。

メチレンジフェニレンジイソシアネートをそのまま架橋剤として用いても、耐熱性に優れ、イオン伝導度の高い固体電解質が得られるが、メチレンジフェニレンジイソシアネートをカルボジイミド結合を持つ2量体に変性したものとメチレンジフェニレンジイソシアネートとを混合して使用すると耐熱性は向上する。

又、カルボジイミド結合を持つメチレンジフェニレンジイソシアネートの2量体の一部又は全部をリシノレイン酸のグリセリンエステルに結合させたものとメチレンジフェニレンジイソシアネートとを混合して使用すると、耐熱性はさらに向上する。

該リシノレイン酸のグリセリンエステルとは、グリセリルトリリシノレート、グリセリルジリ

アルカリ金属塩、又はアルカリ土類金属塩であってもよい。

#### 実施例

以下、本発明の詳細について実施例により説明する。

#### 実施例1.

過塩素酸リチウム1重量部、エチレンオキシドとプロピレンオキシドが、8:2の割合でランダム共重合した3官能性ポリエーテル(分子量3000)10重量部、カルボジイミド結合を持つメチレンジフェニレンジイソシアネートの2量体、1.45重量部、該2量体とヒマシ油の結合体0.25重量部、1,4-ジアザビスクロ(2,2,2)オクタン0.8重量部を均一に混合溶解した。該溶解物をガラス板上にキャストし、窒素気流中で80℃において2時間反応させ200 $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。この膜のイオン伝導度を複素インピーダンス法で測定した結果、25℃で $1.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。又、100℃の空气中で保存試験を行った結果、1000時間保存後の引張強度

は  $10.5 \text{ kg/cm}$  を示し、実用上の問題はなかった。  
イオン伝導度の低下は認められなかった。尚、  
保存試験前の引張強度は、 $15.8 \text{ kg/cm}$  である。

#### 実施例 2

過塩素酸リチウム 1 重量部、エチレンオキシドとプロピレンオキシドが 8:2 の割合でランダム共重合した 3 官能性ポリエーテル（分子量 3000）10 重量部、カルボジイミド結合を持つメチレンジフェニレンジイソシアネートの 2 量体 1.45 重量部、該 2 量体とグリセリルトリリシノレートの結合体 0.25 重量部、1,4-ジアザビスクロ（2,2,2）オクタン 0.8 重量部を均一に混合溶解した。

該溶解物をガラス板上にキャストし、窒素気流中で  $80^\circ\text{C}$  において 2 時間反応させ、 $200 \mu\text{m}$  のフィルムを得た。この膜のイオン伝導度を複素インピーダンス法で測定した結果、 $25^\circ\text{C}$  で  $9.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  であった。又、 $100^\circ\text{C}$  の空气中で保存試験を行った結果、1000 時間保存後の引張強度は  $11.0 \text{ kg/cm}$  を示した。

上述した如く、本発明は室温又は室温より高い温度で、熱安定性に優れた、イオン伝導性の高い高分子固体電解質を提供することが出来るので、その工業的価値は極めて大である。

出願人 湯浅電池株式会社

#### 実施例 3

実施例 2 のグリセリルトリリシノレートに代えて、グリセリルグリシノレートを用いて、同様のフィルムを得た。この膜のイオン伝導度は  $25^\circ\text{C}$  で  $1.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  であった。又、 $100^\circ\text{C}$  の空气中で保存試験を行った結果、1000 時間保存後の引張強度は  $10.0 \text{ kg/cm}$  を示した。

#### 比較例

過塩素酸リチウム 1 重量部、エチレンオキシドとプロピレンオキシドが 8:2 の割合でランダム共重合した 3 官能性ポリエーテル（分子量 3000）10 重量部、ヘキサメチレンジイソシアネート 0.76 重量部、1,4-ジアザビスクロ（2,2,2）オクタン 1.2 重量部を均一に混合溶解した。該溶解物をガラス板上にキャストし、窒素気流中で  $80^\circ\text{C}$  において 16 時間反応させ、 $200 \mu\text{m}$  のフィルムを得た。この膜は、 $100^\circ\text{C}$  の空气中で 4 時間以内に機械的強度の著しい低下を示した。

発明の効果